

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Ishikawa, Junichi et al.

Application No.:

Filing Date: April 9, 2004

Title: Crosslinkable Aromatic Resin Having Protonic Acid Group, and Ion Conductive Polymer Membrane, Binder and Fuel Cell Using the Resin

Group Art Unit:

Examiner:

Confirmation No.:

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

Patent Application No(s): 2001-312799 and 2002-182252

Filed: October 10, 2001 and June 21, 2002, respectively.

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

Date: April 9, 2004

By



Robert G. Mukai

Registration No. 28,531

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年10月10日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-312799

[ST.10/C]:

[JP2001-312799]

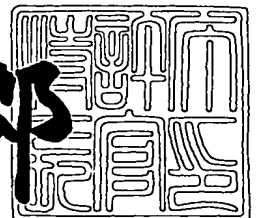
出 願 人
Applicant(s):

三井化学株式会社

2002年 9月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3072425

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00420M441

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 大川 祐一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 中田 智之

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 尾身 毅彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 玉井 正司

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075524

【弁理士】

【氏名又は名称】 中嶋 重光

【選任した代理人】

【識別番号】 100070493

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 059846

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807060

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光架橋性ポリエーテルケトン、その製法、それを用いたイオン伝導性高分子膜および燃料電池

【特許請求の範囲】

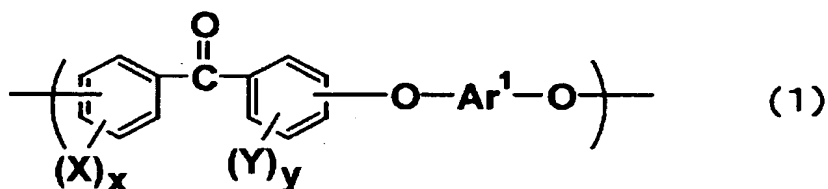
【請求項 1】

プロトン酸基と、直接結合した炭素原子数 1～20 のアルキル基を有する芳香環を含む光架橋性ポリエーテルケトン。

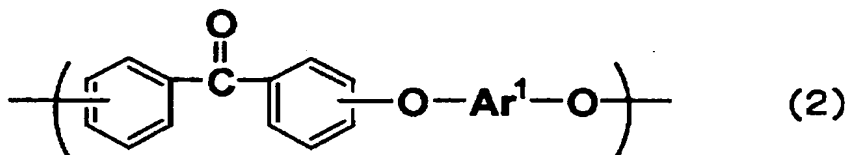
【請求項 2】

下記一般式（1）で表わされるプロトン酸基を含有する繰り返し構造単位を 10～100 モル%、および下記一般式（2）で表される繰り返し構造単位を 0～90 モル%含むことを特徴とする請求項 1 に記載の光架橋性ポリエーテルケトン。

【化 1】



【化 2】

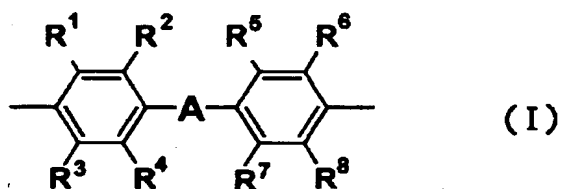


（一般式（1）および（2）中、 Ar^1 は、直接結合した炭素原子数 1～20 のアルキル基を有する芳香環を含む基を表し、その芳香環の水素は、アルキル基、ハロゲン化炭化水素基あるいはハロゲンで置換されていてもよく、X および Y はそれぞれ、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基から選ばれるプロトン酸基、またはそれらの金属塩を表し、x および y は 0 以上の整数であり、少なくとも $x + y$ は 1 以上である。）

【請求項 3】

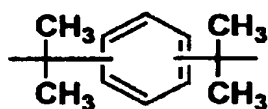
前記一般式 (1) および (2) における Ar^1 が、下記一般式 (I) または (II) で表わされる基であることを特徴とする請求項 2 に記載の光架橋性ポリエーテルケトン。

【化 3】



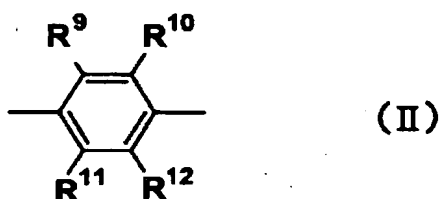
(一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基を表す。A は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または

【化 4】



を表す。)

【化 5】



(一般式 (II) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基である。)

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のプロトン酸基がスルホン酸基であることを特徴とする光架橋性ポリエーテルケトン。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の光架橋性ポリエーテルケトンを光架橋させて

得られる光架橋物。

【請求項 6】

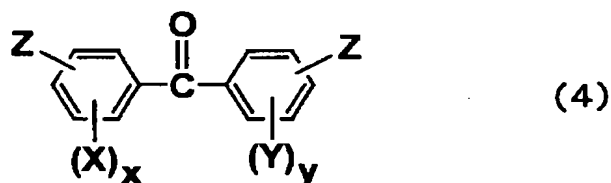
下記一般式 (3) で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、下記一般式 (4) で表されるベンゾフェノン化合物または下記一般式 (4) および (5) で表されるベンゾフェノン化合物とを縮合重合させることを特徴とする、プロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンの製造方法。

【化 6】



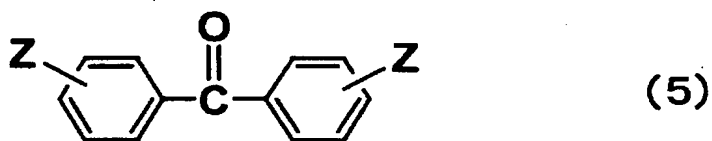
(式中 Ar^1 は直接結合した炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基を有する芳香環を含む基を表し、その芳香環の水素は、アルキル基、ハロゲン化炭化水素基あるいはハロゲンで置換されていてもよい。)

【化 7】



(式中 Z はハロゲンまたはニトロ基を表す。X および Y はそれぞれ、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基から選ばれるプロトン酸基、またはそれらの金属塩を表す。x および y は 0 以上の整数であり、少なくとも x + y は 1 以上である。)

【化 8】



(式中 Z はハロゲンまたはニトロ基を表す。)

【請求項 7】

前記一般式 (3) における Ar^1 が、下記一般式 (I) または (II) で表わさ

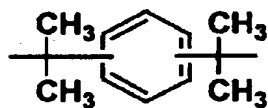
れる基であることを特徴とする、請求項6に記載のプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンの製造方法。

【化9】



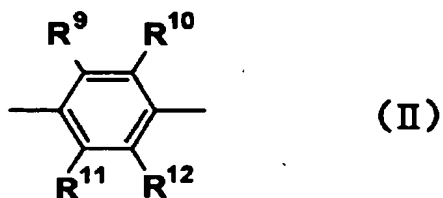
(一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基を表す。A は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または

【化10】



を表す。)

【化11】



(一般式 (II) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基である。)

【請求項8】

プロトン酸基がスルホン酸基であることを特徴とする請求項6または7に記載の光架橋性ポリエーテルケトンの製造方法。

【請求項9】

請求項1～5のいずれかに記載の光架橋性ポリエーテルケトンまたはその光架橋物から得られるイオン伝導性高分子膜。

【請求項10】

請求項 9 に記載のイオン伝導性高分子膜を用いた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトン、その製法、それを用いたイオン伝導性高分子膜および燃料電池に関する。

さらに詳しくは、本発明は、水素、水、アルコールなどを燃料に用いる燃料電池などに好適なイオン伝導性が高く耐熱性および耐水性に優れた、プロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンとその製法、および該光架橋性ポリエーテルケトンまたはその光架橋物からなる燃料電池用イオン伝導性高分子膜と、それから得られる燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境問題の点から新エネルギー蓄電あるいは発電素子が社会で強く求められてきている。燃料電池もその1つとして注目されており、低公害、高効率という特徴から最も期待される発電素子である。燃料電池とは、水素やメタノール等の燃料を酸素または空気を用いて電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すものである。

【0003】

このような燃料電池は、用いる電解質の種類によってりん酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型および高分子電解質型に分類される。りん酸型燃料電池は、すでに電力用に実用化されている。しかし、りん酸型燃料電池は高温（200℃前後）で作用させる必要があり、そのため起動時間が長い、システムの小型化が困難であること、また、りん酸のプロトン伝導度が低いために大きな電流を取り出せないという欠点を有していた。

【0004】

これに対して、高分子型燃料電池は操作温度が最高で約80～100℃程度である。また、用いる電解質膜を薄くすることによって燃料電池内の内部抵抗を低減できるため高電流で操作でき、そのため小型化が可能である。このような利点

から高分子型燃料電池の研究が盛んになってきている。

【0005】

この高分子型燃料電池に用いる高分子電解質膜には、燃料電池の電極反応に関与するプロトンについて高いイオン伝導性が要求される。このようなイオン伝導性高分子電解質膜材料としては、超強酸基含有フッ素系高分子が知られている。しかし、これらの高分子電解質材料はフッ素系の高分子であるために、非常に高価であるという問題を抱えている。また、これらの高分子の持つガラス転移温度が低いために、操作温度である100℃前後での水分保持が十分でないために高いイオン伝導度を活かしきれず、イオン伝導度が急激に低下し電池として作用できなくなるという問題があった。

【0006】

一方、イオン伝導性を持たせるためにポリマーにカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基から選ばれるイオンに解離し得る残基を持たせることが特表平8-504293に記載されているが、ポリマー骨格やイオン伝導度については何ら特定されていなかった。

【0007】

また、スルホン酸基を含有するエーテルケトンは、Macromol.Chem.Phys.,199,1421-1426(1998); Polymer, 40, 795-799(1999); Polymer, 42, 3293-3296(2001)などによって知られているが、これらにはスルホン酸を含有するモノマーとスルホン酸を含有しないモノマーを共重合化して得られるスルホン酸基含有ポリエーテルケトンに関して記載されている。しかし、これらの文献によると、スルホン酸を含有するモノマーの割合が多くなる、すなわちポリエーテルケトン中のスルホン酸の量が増えると、ポリマーの耐水性が低下し、最終的には水に溶解してしまうため、高度にスルホン化したポリエーテルケトンを得ることができなかった。

文献等によるとプロトン伝導性の高いイオン伝導性高分子電解質膜を得るには、高度にスルホン化されたポリマーが必要であるが、高度にスルホン化されたポリマーは耐水性に劣る問題が指摘されていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、イオン伝導性が高く、耐熱性および耐水性に優れた、プロトン酸基を持つ新規光架橋性ポリエーテルケトンおよびその光架橋物を提供することにある。

【0009】

また本発明の目的は、イオン伝導性が高く耐熱性および耐水性に優れたプロトン酸基を持つ光架橋性ポリエーテルケトンを製造する方法を提供することにある。

【0010】

さらに本発明の目的は、プロトン酸基を持つ新規光架橋性ポリエーテルケトンまたはその光架橋物から得られる燃料電池用イオン伝導性高分子膜、並びにそのイオン伝導性高分子膜から得られる燃料電池を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

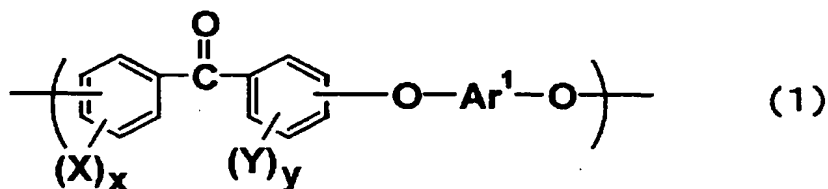
本発明は、プロトン酸基と、直接結合した炭素原子数1～20のアルキル基を有する芳香環を含む光架橋性ポリエーテルケトンを提供する。

【0012】

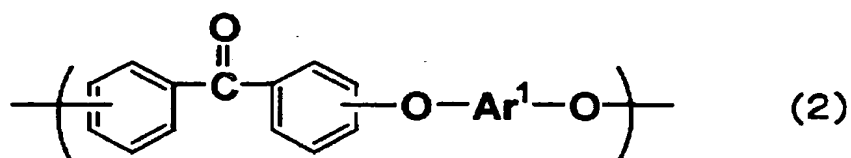
下記一般式(1)で表わされるプロトン酸基を含有する繰り返し構造単位を10～100モル%、および下記一般式(2)で表される繰り返し構造単位を0～90モル%含む前記の光架橋性ポリエーテルケトンは、本発明の好ましい態様である。

【0013】

【化12】



【化 13】



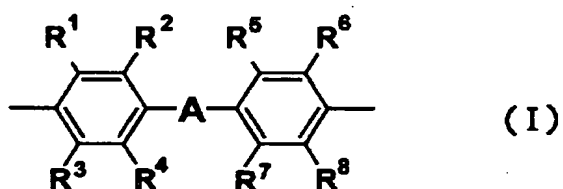
(一般式 (1) および (2) 中、 Ar^1 は、直接結合した炭素原子数 1~20 のアルキル基を有する芳香環を含む基を表し、その芳香環の水素は、アルキル基、ハロゲン化炭化水素基あるいはハロゲンで置換されていてもよく、X および Y はそれぞれ、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基から選ばれるプロトン酸基、またはそれらの金属塩を表し、x および y は 0 以上の整数であり、少なくとも $x + y$ は 1 以上である。)

【0014】

前記一般式 (1) および (2) における Ar^1 が、下記一般式 (I) または (II) で表わされる基である前記の光架橋性ポリエーテルケトンは、本発明の好ましい態様である。

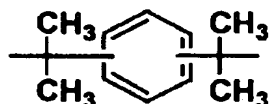
【0015】

【化 14】



(一般式 (I) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1~20 のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基を表す。A は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または

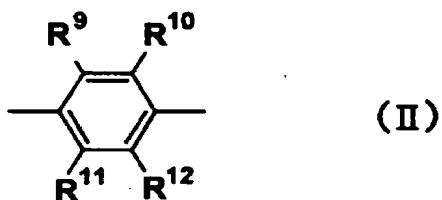
【化 15】



を表す。)

【0016】

【化16】



(一般式 (II) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基である。)

【0017】

前記プロトン酸基がスルホン酸基である前記した光架橋性ポリエーテルケトン
は、本発明の好ましい態様である。

【0018】

また本発明は前記の光架橋性ポリエーテルケトンを光架橋して得られる光架橋
物を提供する。

【0019】

さらに本発明は、下記一般式 (3) で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、
下記一般式 (4) で表されるベンゾフェノン化合物または下記一般式 (4) およ
び (5) で表されるベンゾフェノン化合物とを縮合重合させるプロトン酸基含有
光架橋性ポリエーテルケトンの製造方法を提供する。

【0020】

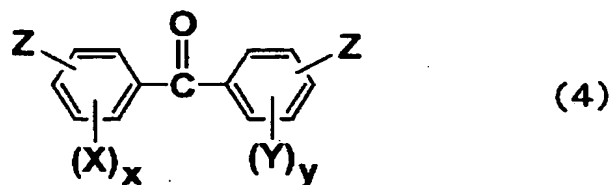
【化17】



(式中 Ar^1 は直接結合した炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を有する芳香環を
含む基を表し、その芳香環の水素は、アルキル基、ハロゲン化炭化水素基あるい
はハロゲンで置換されていてもよい。)

【0021】

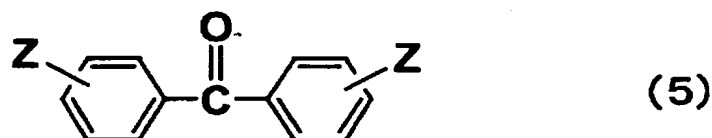
【化 18】



(式中Zはハロゲンまたはニトロ基を表す。一般式(4)中、XおよびYはそれぞれ、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基から選ばれるプロトン酸基、またはそれらの金属塩を表す。xおよびyは0以上の整数であり、少なくともx+yは1以上である。)

【0022】

【化 19】



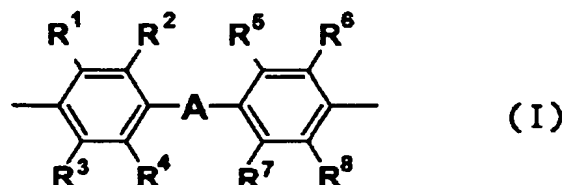
(式中Zはハロゲンまたはニトロ基を表す。)

【0023】

前記一般式(3)における Ar^1 が、下記一般式(I)または(II)で表わされる基である前記のプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンの製造方法は、本発明の好ましい態様である。

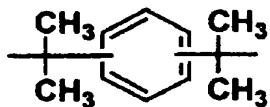
【0024】

【化 20】



(一般式(I)中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1~20のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基を表す。Aは、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または

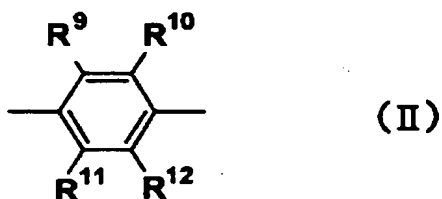
【化21】



を表す。)

【0025】

【化22】



(一般式 (II) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基である。)

【0026】

前記プロトン酸基がスルホン酸基である前記の光架橋性ポリエーテルケトンの製造方法は、本発明の好ましい態様である。

【0027】

さらにまた本発明は、前記の光架橋性ポリエーテルケトンまたはその光架橋物から得られるイオン伝導性高分子膜を提供する。

【0028】

またさらに本発明は、前記したイオン伝導性高分子膜を用いた燃料電池を提供する。

【0029】

【発明の実施の形態】

本発明の光架橋性ポリエーテルケトンは、プロトン酸基と、直接結合した炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を有する芳香環を含む光架橋性ポリエーテルケトンである。

【0030】

プロトン酸基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイ

ミド基などがあげられるが、それらの金属塩であってもよい。

【 0 0 3 1 】

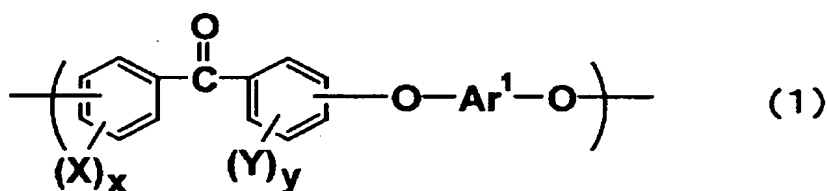
本発明の光架橋性ポリエーテルケトンは、プロトン酸基と、直接結合した炭素原子数 1 ～ 2 0 のアルキル基を有する芳香環を含むことにより、その光架橋物が、高いイオン伝導性と、すぐれた耐熱性および耐水性を示す。

【 0 0 3 2 】

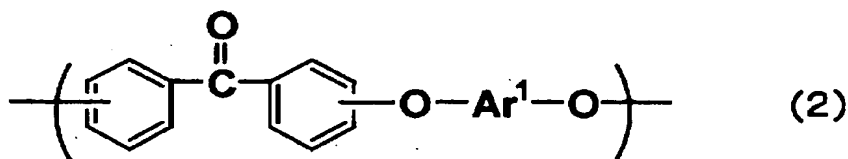
本発明の光架橋性ポリエーテルケトンの好ましい例として、下記一般式 (1) で表わされるプロトン酸基を含有する繰り返し構造単位を 1 0 ～ 1 0 0 モル%、および下記一般式 (2) で表される繰り返し構造単位を 0 ～ 9 0 モル%含む光架橋性ポリエーテルケトンを挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

【 化 2 3 】



【 化 2 4 】

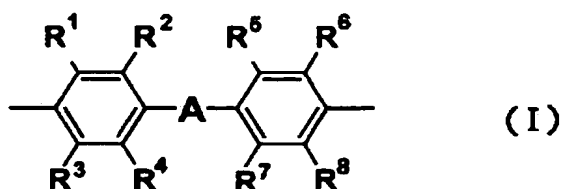


【 0 0 3 4 】

一般式 (1) および (2) 中、Ar¹ は、直接結合した炭素原子数 1 ～ 2 0 のアルキル基を有する芳香環を含む基を表わす。芳香環の水素は、アルキル基、ハロゲン化炭化水素基あるいはハロゲンで置換されていてもよい。Ar¹ の好ましい例として下記一般式 (I) または (I I) で表わされる基を示すことができる。

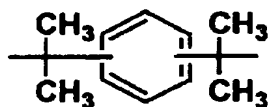
【 0 0 3 5 】

【化 25】



(一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基を表す。A は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または

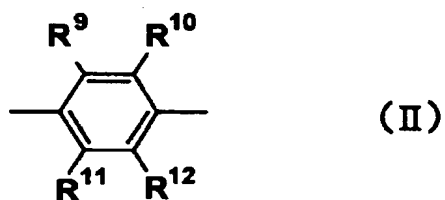
【化 26】



を表す。)

【0036】

【化 27】



(一般式 (II) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基である。)

【0037】

また、上記一般式 (1) において、X および Y はそれぞれ、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基から選ばれるプロトン酸基、またはそれらの金属塩を表す。プロトン酸基としては、スルホン酸基であることがより好ましい。

【0038】

上記一般式 (1) において、x および y は 0 以上の整数であり、少なくとも $x + y$ は 1 以上である。

【0039】

このような前記一般式(1)で表される繰り返し構成単位、または一般式(1)および(2)で表される繰り返し構成単位を含むプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトン、以下の方法によって得ることができる。

【0040】

すなわち、下記一般式(3)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、下記一般式(4)で表されるベンゾフェノン化合物または下記一般式(4)および(5)で表されるベンゾフェノン化合物とを縮合重合させることによりプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンの製造することができる。

【化28】

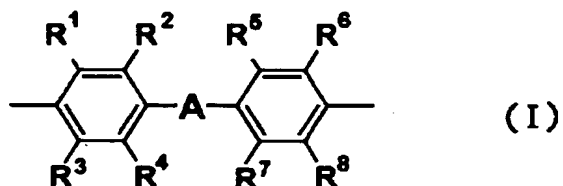


【0041】

一般式(3)中、 Ar^1 は、直接結合した炭素原子数1~20のアルキル基を有する芳香環を含む基を表わす。芳香環の水素は、アルキル基、ハロゲン化炭化水素基あるいはハロゲンで置換されていてもよい。 Ar^1 の好ましい例は下記一般式(I)または(II)である。

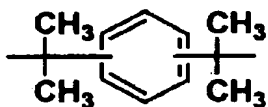
【0042】

【化29】



(一般式(I)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1~20のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基を表す。Aは、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または

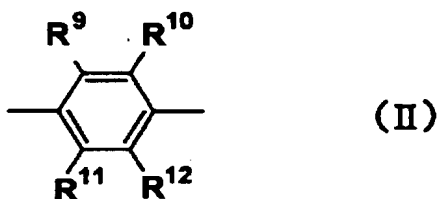
【化 30】



を表す。)

【0043】

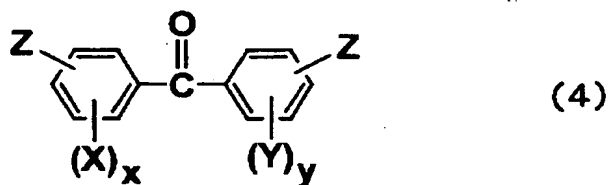
【化 31】



(一般式 (II) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基を表し、少なくとも一つはアルキル基である。)

【0044】

【化 32】



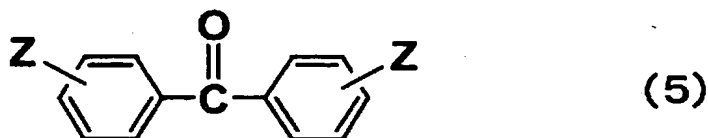
式 (4) 中、Z はハロゲンまたはニトロ基を表す。

また、X および Y はそれぞれ、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基から選ばれるプロトン酸基、またはそれらの金属塩を表すが、スルホン酸基であることがより好ましい。

式 (4) 中、x および y は 0 以上の整数であり、少なくとも $x + y$ は 1 以上である。

【0045】

【化 3 3】



式 (5) 中、Z はハロゲンまたはニトロ基を表す。

【0046】

この上記一般式 (5) で表されるプロトン酸基を含有しないベンゾフェノン化合物は、プロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトン合成の際に、プロトン酸基の含有量を制御する目的で用いられる。前記した光架橋性ポリエーテルケトン中の一般式 (2) で表わされるプロトン酸基を含有しない繰り返し構成単位の必要量に対応して、一般式 (5) で表されるプロトン酸基を含有しないベンゾフェノン化合物が使用される。

【0047】

上記一般式 (3) で表される芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、以下のような化合物を例示することができる。

【0048】

2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-イソプロピルヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2,3-ジメチルヒドロキノン、2,3-ジエチルヒドロキノン、2,3-ジイソプロピルヒドロキノン、2,3-ジtert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノン、2,5-ジエチルヒドロキノン、2,5-ジイソプロピルヒドロキノン、2,5-ジtert-ブチルヒドロキノン、2,6-ジメチルヒドロキノン、2,6-ジエチルヒドロキノン、2,6-ジイソプロピルヒドロキノン、2,6-ジtert-ブチルヒドロキノン、2,3,5-トリメチルヒドロキノン、2,3,5-トリエチルヒドロキノン、2,3,5-トリイソプロピルヒドロキノン、2,3,5-トリtert-ブチルヒドロキノン、2,3,5,6-テトラメチルヒドロキノン、2,3,5,6-テトラエチルヒドロキノン、2,3,5,6-テトライソプロピルヒドロキノン、2,3,5,6-テトラtert-

ーブチルヒドロキノンなどのアルキル基含有ヒドロキノン類；

【0049】

3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、3, 3' -ジエチル-4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、3, 3' -ジイソプロピル-4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、3, 3' -ジ-tert-ブチル-4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5' -テトラエチル-4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5' -テトライソプロピル-4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5' -テトラ-tert-ブチル-4, 4' -ジヒドロキシビフェニルなどのアルキル基含有ジヒドロキシビフェニル類；

【0050】

3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' -ジエチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' -ジイソプロピル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' -ジ-tert-ブチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラエチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトライソプロピル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラ-tert-ブチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタンなどのアルキル基含有ジヒドロキシジフェニルメタン類；

【0051】

3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' -ジエチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' -ジイソプロピル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' -ジ-tert-ブチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトラエチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトライソプロピル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトラ-tert-ブチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル

などのアルキル基含有ジヒドロキシジフェニルエーテル類；

【0052】

3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3' -ジエチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3' -ジイソプロピル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3' -ジー-*t*-ブチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5' -テトラエチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5' -テトライソプロピル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5' -テトラ-*t*-ブチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルフィドなどのアルキル基含有ジヒドロキシジフェニルスルフィド類；

【0053】

3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジエチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジイソプロピル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジー-*t*-ブチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' -テトラエチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' -テトライソプロピル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' -テトラ-*t*-ブチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンなどのアルキル基含有ジヒドロキシジフェニルスルホン類；

【0054】

2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジー-*t*-ブチル-4-ヒドロキ

シフェニル) プロパンなどのアルキル基含有ビスヒドロキシフェニルプロパン類
;

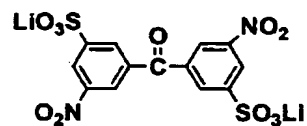
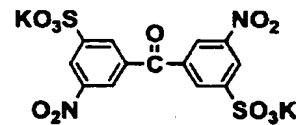
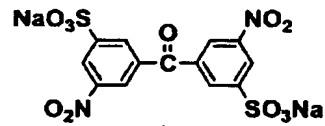
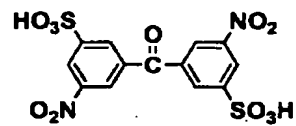
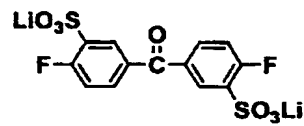
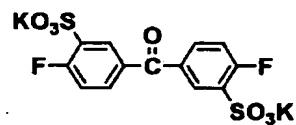
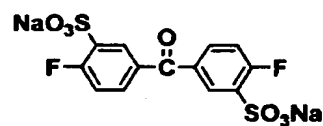
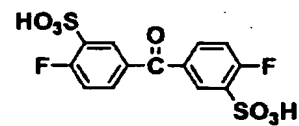
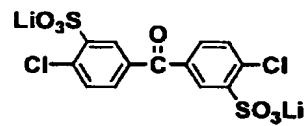
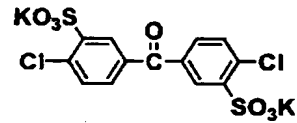
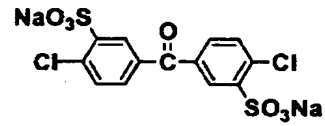
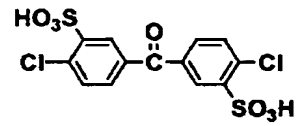
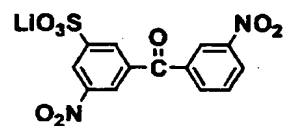
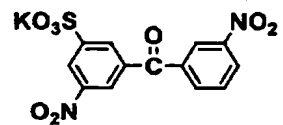
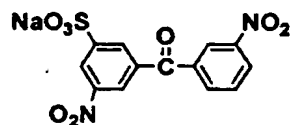
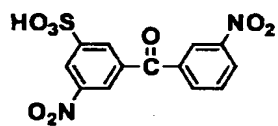
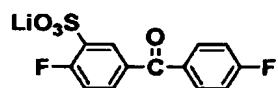
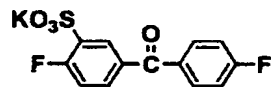
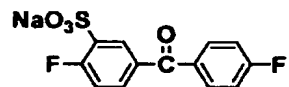
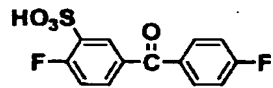
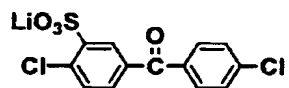
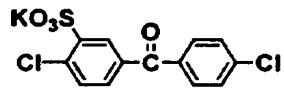
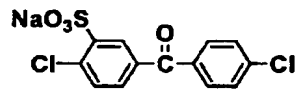
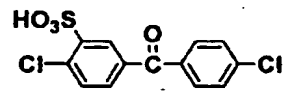
【0055】

α , α' -ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼンなどのアルキル基含有ビスヒドロキシフェニルジイソプロピルベンゼン類などが挙げられる。

【0056】

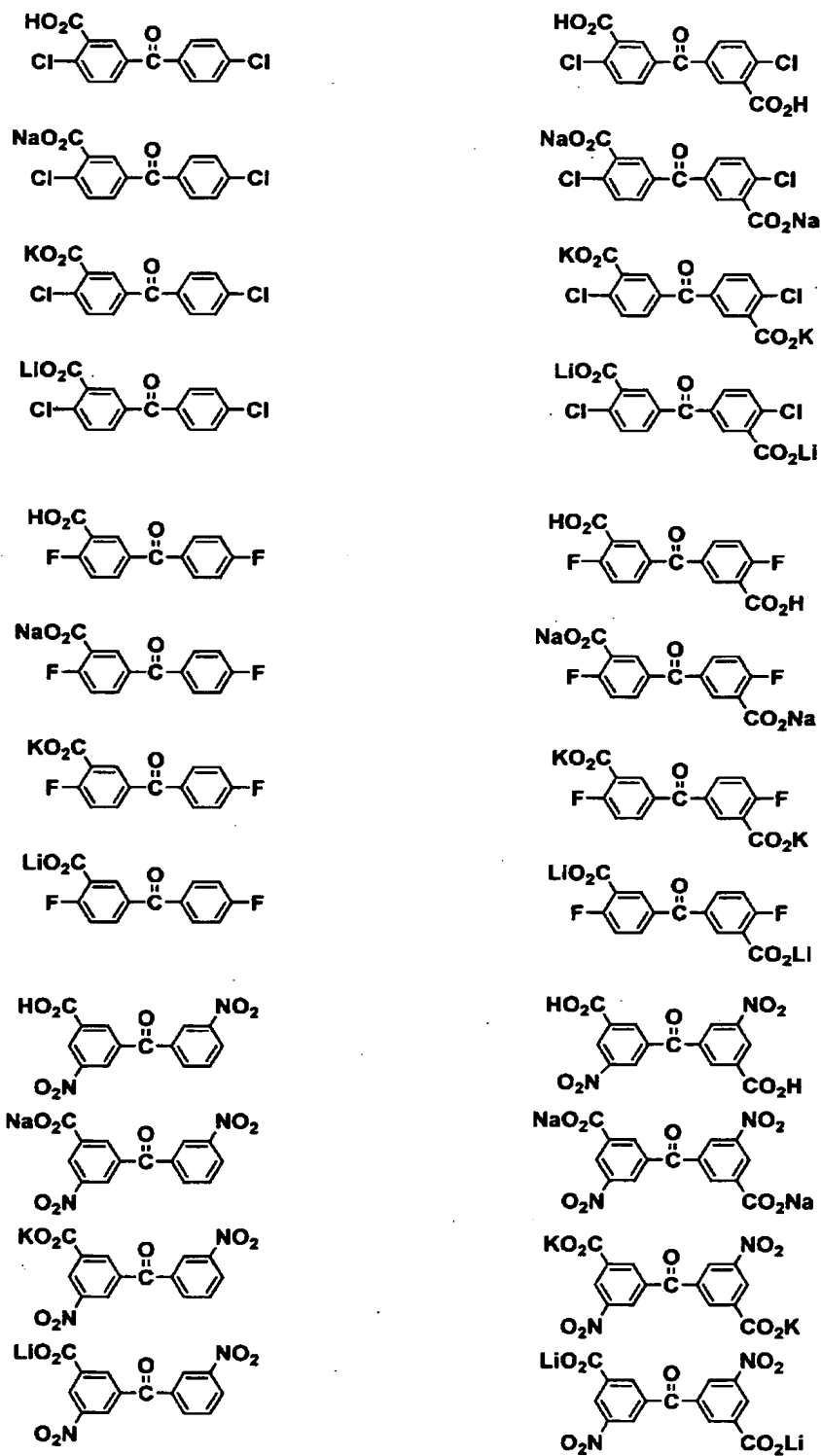
上記プロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンを合成する際に用いられる一般式(4)で表されるプロトン酸基を含有するベンゾフェノン化合物の具体例としては、以下に示される化合物を挙げることができる。

【0057】



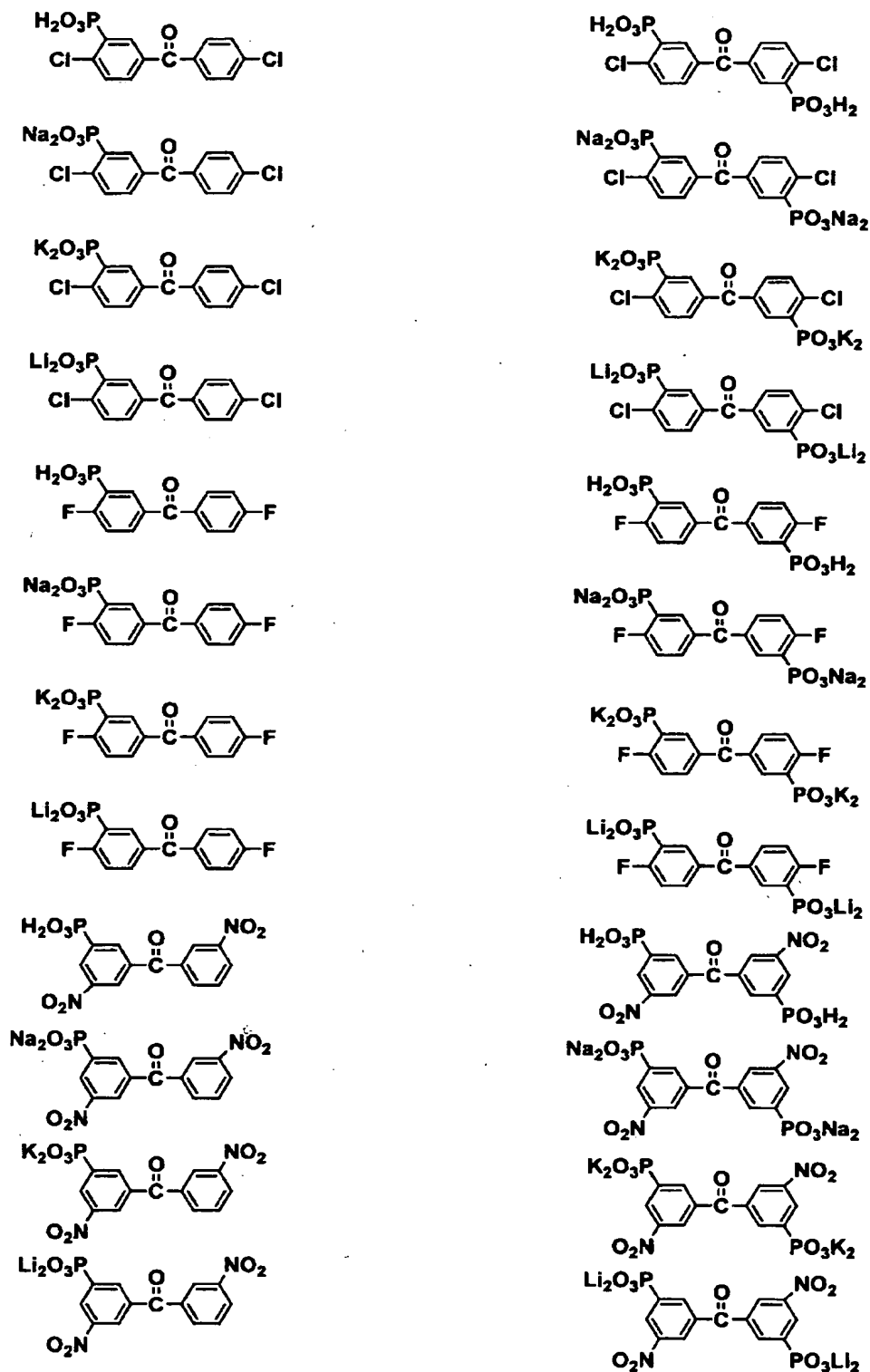
【0058】

【化 3 4】



【0059】

【化 3 5】



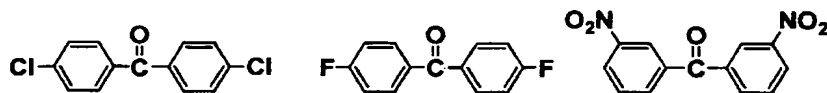
【0060】

また、プロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンを合成する際に、プロト

ン酸基の含有量を制御する目的で用いられる、前記一般式（５）で表されるプロトン酸基を含有しないベンゾフェノン化合物の具体例として、以下に表される化合物を挙げることができる。

【0061】

【化36】



【0062】

本発明のプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンは、性能の改良や改質を行う目的で、前記一般式（３）で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と共に１種以上の他の芳香族ジヒドロキシ化合物を用いて共重合してもよい。

【0063】

用いられる他の芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例として、以下の化合物を例示することができる。

ハイドロキノン、レゾルシン、４，４′－ジヒドロキシビフェニル、２，２′－ジヒドロキシビフェニル、３，３′－ジクロロ－４，４′－ジヒドロキシビフェニル、３，３′ ５，５′－テトラクロロ－４，４′－ジヒドロキシビフェニル、３，３′－ジブromo－４，４′－ジヒドロキシビフェニル、３，３′ ５，５′－テトラブromo－４，４′－ジヒドロキシビフェニル、３，３′－ジフルオロ－４，４′－ジヒドロキシビフェニル、３，３′ ５，５′－テトラフルオロ－４，４′－ジヒドロキシビフェニル、４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、２，２′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、３，３′－ジクロロ－４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、３，３′ ５，５′－テトラクロロ－４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、３，３′－ジブromo－４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、３，３′ ５，５′－テトラブromo－４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、３，３′－ジフルオロ－４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、３，３′ ５，５′－テトラフルオロ－４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、４，４′－ジヒドロキシジフェニルメ

タン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジブromo-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-5, 5'-テトラブromo-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジブromo-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-5, 5'-テトラブromo-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジブromo-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-5, 5'-テトラブromo-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒド

ロキシフェニル) - 1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(2-ヒドロキシフェニル) - 1, 3-ジイソプロピルベンゼンなどが挙げられる。

【0064】

前記一般式(3)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物、および前記一般式(4)で表されるベンゾフェノン化合物または前記一般式(4)および(5)で表されるベンゾフェノン化合物を用いて縮合重合によってプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンを得る場合、塩基性触媒存在下で縮合重合させる方法が好適に用いられる。触媒の種類や反応条件等は特に規定されることはなく、公知の触媒や反応条件等を適用できる。触媒としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、酸化亜鉛などの塩基性金属化合物、各種金属の炭酸塩、酢酸塩、水酸化物、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、有機塩基などが挙げられる。

【0065】

これら触媒の使用量は、用いる芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、0.1~5.0モルである。好ましくは0.5~2.0モルである。

【0066】

前記一般式(3)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、前記一般式(4)で表されるベンゾフェノン化合物または前記一般式(4)および(5)で表されるベンゾフェノン化合物を用いてプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンを縮合重合する場合、使用する芳香族ジヒドロキシ化合物1モル当たり、前記一般式(4)で表されるベンゾフェノン化合物または前記一般式(4)および(5)で表されるベンゾフェノン化合物の全量は、通常0.9~1.1モルである。このモル比を変えることにより、得られるポリエーテルケトンの分子量を制御することができる。モル比がその範囲であれば、十分な特性を引き出すほどの分子量を得ることができる。好ましくは0.92~1.08モルであり、さらに好ましくは0.94~1.06モルであり、最も好ましいモル比は0.95~1.05の範囲である。

【0067】

前記一般式(3)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、前記一般式(4)で表されるベンゾフェノン化合物または前記一般式(4)および(5)で表され

るベンゾフェノン化合物を重合系内に添加し反応させる方法は、特に制限はないが、主に

イ) 芳香族ジヒドロキシ化合物とベンゾフェノン化合物と、塩基性触媒を重合系内に装入し反応を行う方法、

ロ) 芳香族ジヒドロキシ化合物と塩基性触媒を反応させて塩を形成した後、ベンゾフェノン化合物を添加して反応を行う方法、

の何れかが高分子量のポリエーテルケトンを得る方法として望ましい。

【 0 0 6 8 】

本発明のプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンを製造する反応は、通常、溶媒中で行うのが好ましい。使用できる溶媒として以下のような溶媒が挙げられる。

a) 非プロトン性アミド系溶媒

N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホロトリアミドなど、

b) エーテル系溶媒

1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、テトラヒドロフラン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1, 4-ジオキサンなど、

c) アミン系溶媒

ピリジン、キノリン、イソキノリン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、イソホロン、ピペリジン、2, 4-ルチジン、2, 6-ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなど、および

d) その他の溶媒

ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジフェニルエーテル、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラメチル尿素、アニソールなど。

これらの溶媒は、単独または2種以上混合して用いてもよい。

【 0 0 6 9 】

また、下記 e) 項に示す溶媒を用いて、それら 1 種または 2 種以上とを更に混合して用いることもできる。混合して用いる場合は、必ずしも任意の割合で相互に溶解するような溶媒の組み合わせを選択する必要はなく、混合し合わなく不均一でも差し支えない。

【 0 0 7 0 】

これらの溶媒中で行う反応の濃度（以下、重合濃度と称する。）は、何ら制限はない。本発明では、溶媒中で行う重合濃度を、用いた全溶媒の全重量と、用いた芳香族ジヒドロキシ化合物および全ベンゾフェノン化合物を合わせた全重量との総重量に対する、用いた芳香族ジヒドロキシ化合物および全ベンゾフェノン化合物を合わせた全重量の割合を百分率で示した値と定義する。好ましい重合濃度は、5～40%であり、更に好ましくは、8～35%であり、最も好ましい重合濃度は、10～30%である。

【 0 0 7 1 】

上記の溶媒中で、前記一般式（3）の芳香族ジヒドロキシ化合物と、前記一般式（4）で表されるベンゾフェノン化合物または前記一般式（4）および（5）で表わされるベンゾフェノン化合物を反応させて、本発明のプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンが得られる。

【 0 0 7 2 】

この反応で特に好ましい溶媒は、上記 a) 項の非プロトン性アミド系溶媒と d) 項のジメチルスルホキシドが挙げられる。

雰囲気は空気、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴンが用いられ特に制限はないが、好ましくは不活性気体である窒素やアルゴンを選択する。

【 0 0 7 3 】

更に、反応によって生成する水を系外に除く為に、下記のような別の溶媒（脱水剤）を共存させることもできる。

e) 共存させうる別の溶媒

ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、クロルベンゼン、*o*-ジクロルベンゼン、*m*-ジクロルベンゼン、*p*-ジクロルベンゼン、

ブロムベンゼン、*o*-ジブロモベンゼン、*m*-ジブロモベンゼン、*p*-ジブロモベンゼン、*o*-クロルトルエン、*m*-クロルトルエン、*p*-クロルトルエン、*o*-ブロモトルエン、*m*-ブロモトルエン、および *p*-ブロモトルエンなど。

これら別の溶媒は、単独または2種以上混合して用いても差し支えない。

【0074】

また、上記 a) から e) 項に示す溶媒を用いて、それら1種または2種以上とを更に混合して用いることもできる。混合して用いる場合は、必ずしも任意の割合で相互に溶解するような溶媒の組み合わせを選択する必要はなく、混合し合わなく不均一でも差し支えない。それら脱水剤の使用量は、何ら制限はない。

【0075】

反応温度、反応時間および反応圧力には、特に制限はなく公知の条件が適用できる。すなわち、反応温度は、およその範囲として、100℃～300℃が好ましいが、更に好ましくは、120～280℃前後の範囲であり、実施面で最も好ましくは150℃～250℃である。また、反応時間は、使用するモノマーの種類、溶媒の種類、および反応温度により異なるが、1～48時間が好ましい。更に好ましくは2時間～数十時間前後であり、実施面で最も好ましくは、5～20時間である。また更に、反応圧力は常圧で十分である。

【0076】

反応終了後、触媒、ゴミ等の異物を除去する目的で濾過することが望ましく、濾過時の温度は特に限定されず、反応温度あるいは室温でもかまわない。また、濾過時の圧力も特に限定されず、常圧、加圧または減圧、何れの条件でもよい。濾過して得られた溶液は、そのまま塗布、乾燥して直接塗膜を形成する、あるいは、一旦、貧溶媒に排出して取り出した後、乾燥してポリマー粉とし、あらためて同一、あるいは他の溶媒に溶解して、塗布、乾燥し塗膜を形成する方法の何れでもよい。

【0077】

溶液を乾燥して塗膜を形成する際の乾燥温度は、使用する溶媒により異なり、特に限定はされないが、100～300℃、好ましくは120～280℃、特に

好ましくは $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲である。また、乾燥時間は塗膜の厚さなどにより異なるが、 10 分 ~ 20 時間、好ましくは 20 分 ~ 10 時間、実用上 30 分 ~ 5 時間が好ましい。

【0078】

得られたプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンの対数粘度は、通常 $0.1 \sim 5.0 \text{ dl/g}$ (ジメチルスルホキシド中、濃度 0.5 g/dl 、 35°C で測定)、好ましくは $0.2 \sim 4.0 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ の範囲である。対数粘度が低過ぎると分子量が低くなることから得られる膜の機械特性が低下し、高過ぎるとポリマーを溶媒に溶解して得られる溶液粘度が高くなり、溶液の濃度を下げて塗布しなければならないため、厚膜を得ることが困難になる。

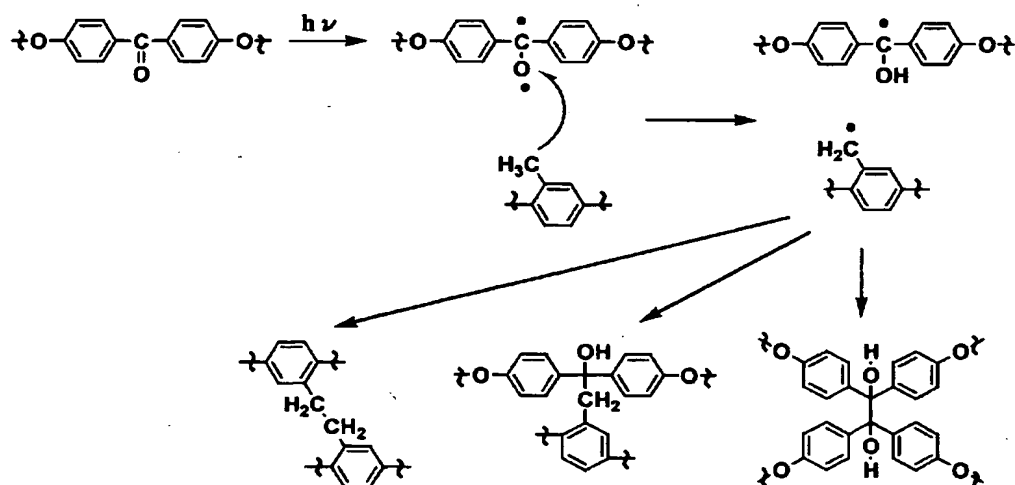
【0079】

本発明のプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンを光によって架橋することができる。光架橋に用いる光源としては、特に限定されず、通常、紫外線光、可視光の範囲の光が照射できる光源を用いる。具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド灯等が挙げられる。また、照射線量は照射される光架橋性ポリエーテルケトンの構造およびその膜厚により異なるが、通常、 $100 \sim 20000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $500 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ である。

【0080】

本発明のプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンの光架橋に関する反応機構は、存在する前記 Ar^1 の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ または、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ のうち、少なくとも一つのアルキル基が次のような形で架橋反応に関与していると推定される。下記反応式は R^1 がメチル基の場合について示した。

【0081】



【0082】

上記反応式に示すように、紫外線照射の初段階で生じたベンゾフェノン上のラジカルが、メチル基から水素を引き抜く。引き続き、ベンジルラジカルの二量化、ベンジルラジカルとアルコール性炭素ラジカルカップリング反応、アルコール性炭素ラジカルの二量化のような光架橋が起こっていると推定される。

【0083】

本発明に係るイオン導電性高分子膜は、高いイオン伝導性を有し、かつ耐熱性に優れている。

【0084】

本発明に係るイオン伝導性高分子膜を用いて燃料電池を形成すると、耐久性に優れた、低抵抗で高電流操作可能な燃料電池を得ることができる。

【0085】

次に本発明に係る燃料電池について具体的に説明する。

本発明の燃料電池は、本発明のイオン伝導性を有する高分子膜とこの両側に接触して配置される正極および負極から構成される。燃料の水素は負極において電気化学的に酸化されて、プロトンと電子を生成する。このプロトンは高分子電解質膜内を酸素が供給される正極に移動する。一方、負極で生成した電子は電池に接続された負荷を通り、正極に流れ、正極においてプロトンと酸素と電子が反応して水を生成する。

【 0 0 8 6 】

前記燃料電池を構成する電極は、導電材、結着剤および触媒からなっている。

導電材としては、電気伝導性物質であればいずれのものでもよく、各種金属や炭素材料などが挙げられる。例えばアセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭および黒鉛等が挙げられ、これらが単独あるいは混合して使用される。

【 0 0 8 7 】

結着剤としては、本発明のポリエーテルケトンを用いるのが好ましいが、他の各種樹脂を用いることもできる。その場合、各種樹脂は撥水性を有するフッ素樹脂が好ましい。さらに、プロトン酸基を有する樹脂であることがより好ましい。フッ素樹脂の中でも融点が 4 0 0 ℃ 以下のものがより好ましく、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などが挙げられる。

【 0 0 8 8 】

触媒金属としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であれば特には限定されないが、例えば鉛、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ガリウム、バナジウム、タングステン、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、白金、ロジウムまたはそれらの合金が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

【 0 0 9 0 】

実施例中の各種試験の試験方法は次に示すとおりである。

(イ) プロトン酸基含有ポリエーテルケトンの対数粘度

ポリエーテルケトン粉 0. 5 0 g をジメチルスルホキシド 1 0 0 m l に溶解した後、3 5 ℃ において測定した。

【 0 0 9 1 】

(ロ) 5 % 重量減少温度

空気中にて D T A - T G (マック・サイエンス社製 T G - D T A 2 0 0 0) を

用い、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。

【0092】

(ハ) ガラス転移温度

示差走査熱量測定 (DSC、マック・サイエンス社製 DSC 3100) により昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 400°C まで測定した。

【0093】

(ニ) イオン伝導度

イオン伝導膜を幅 5mm 、長さ 40mm に切り出した後、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) ホルダー上に設置し、4本の電極を圧接し、4端子法の交流インピーダンス法で求まる円弧から抵抗率を測定した。電圧端子間は 20mm とした。インピーダンスの測定は LCR メーター (日置電機 (株) 製 3532) を使用した。温度変化は電極を接続したサンプルをアルミブロック製の恒温槽内に設置することにより行い、 30°C から 110°C の範囲の伝導度を測定した。加湿は常圧の恒温槽内への蒸気の導入により行い、水蒸気発生器にて測定温度が 100°C 未満では恒温槽温 $+5^{\circ}\text{C}$ 、 100°C 以上では 120°C の一定温度に蒸留水を加熱し、生成する蒸気を使用した。また、膜厚は乾燥状態でマイクロメータを用いて測定した。

【0094】

また、実施例においてプロトン交換および光架橋の操作は、下記の要領で行なった。

(ホ) プロトン交換

プロトン酸の金属塩等は以下の方法でフリーのプロトン酸に戻した。

- 1) プロトン酸基含有ポリエーテルケトン膜を 2N -硫酸に一晩浸す。
- 2) 酸処理した膜を蒸留水に一晩浸した。
- 3) 酸処理および蒸留水で洗浄した膜を 150°C で4時間乾燥して、フリーのプロトン酸を含有する膜を得た。

【0095】

(ヘ) 光架橋

メタルハライドランプを用いて $6000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光照射を行い、架橋さ

せた。

【0096】

(合成例1)

攪拌器、温度計および冷却管を装備した反応フラスコに、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン (0.525 mol) と、50% 発煙硫酸 210 ml を装入した後、100℃で12時間反応した。これを、1000 g の氷水に排出した後、NaOH 210 g で中和した。次に、NaCl 10 g を加え、加熱溶解した後放冷し一夜放置した。析出した結晶を濾過した後、水 400 ml、エタノール 400 ml を加えて加熱溶解後放冷し、再結晶を行った。析出した結晶を濾過後、100℃で6時間乾燥して5, 5'-カルボニルビス (2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム) の白色結晶を得た。収量は155.2 g (0.386 mol、収率70%) であった。

得られた化合物のNMR分析および元素分析の結果は下記のとおりである。

【0097】

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , TMS) ppm

δ 7.46 (2H, dd; a-H \times 2)

7.99 (2H, ddd, b-H \times 2)

8.23 (2H, dd, c-H \times 2)

【0098】

元素分析 (%)	C	H
計算値	36.98	1.43
分析値	36.65	1.40

【0099】

(実施例1)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた5つ口反応器に、5, 5'-カルボニルビス (2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム) 4.2 g (0.01 mol)、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン 2.18 g (0.01 mol)、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン 5.69 g (0.02 mol) および炭酸カリウム 3.46 g (0.0

25 ml) 秤取した。これにジメチルスルホキシド 40 ml とトルエン 30 ml を加え、窒素雰囲気下で攪拌し、130℃で2時間加熱し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。

【0100】

引き続き、160℃で14時間反応を行い、粘稠なポリマー溶液を得た。得られた溶液にジメチルスルホキシド 60 ml を加えて希釈した後濾過した。このポリマー溶液をアセトン 600 ml に排出し、析出したポリマー粉を濾過後、160℃で4時間乾燥してポリマー粉 10.39 g (収率 92%) を得た。得られたポリエーテルケトン粉の対数粘度は 0.85 dl/g、ガラス転移温度は 230℃、5%重量減少温度は 367℃であった。

【0101】

(a) 得られた粉末ポリマーをジメチルスルホキシドに溶解させガラス基板上にキャストし、200℃で4時間乾燥してスルホン酸 Na を含有するポリエーテルケトン膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記(二)に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果を表2の(a)欄に示す。

【0102】

(b) 更にこの膜を、前記(ホ)に記載の方法でプロトン交換を行い、スルホン酸を含有するポリエーテルケトン膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記(二)に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果を表2の(b)欄に示す。

【0103】

(c) (a) で得られたスルホン酸 Na を含有するポリエーテルケトン膜を、前記(ヘ)に記載の方法で架橋し、スルホン酸 Na 含有光架橋ポリエーテルケトン膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記(二)に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果を表2の(c)欄に示す。

【0104】

(d) (c) で得られたスルホン酸 Na 含有光架橋ポリエーテルケトン膜を、(ホ)に記載の方法でプロトン交換を行い、スルホン酸含有光架橋ポリエーテルケ

トン膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記（二）に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果を表 2 の（d）欄に示す。

【 0 1 0 5 】

（a）で得られたスルホン酸 Na 含有ポリエーテルケトン膜の一部をジメチルスルホキシドに浸したところ完全に溶解し、水に浸したところ一部溶解した部分が見られた。一方、（c）で得られたスルホン酸 Na 含有光架橋ポリエーテルケトン膜は、ジメチルスルホキシドと水に完全に不溶化し、光架橋して耐薬品性および耐水性が向上していることが確認された。

【 0 1 0 6 】

（実施例 2 ～ 2 2）

各種芳香族ジヒドロキシ化合物および、プロトン酸基含有ベンゾフェノン化合物とプロトン酸基を含有しないベンゾフェノン化合物の割合をかえて各種ポリエーテルケトン膜を作成した。得られたポリエーテルケトン膜について実施例 1 と同様にして測定した各種物性を表 1 に、イオン伝導度を測定した結果を表 2 に併せて示す。

【 0 1 0 7 】

実施例において、用いたプロトン酸化合物、ベンゾフェノン化合物および芳香族ジヒドロキシ化合物は、以下の略号で示す。

DFBP-2S : 5, 5' - カルボニルビス（2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム）

DCBP-2S : 5, 5' - カルボニルビス（2-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム）

DNBP-2S : 5, 5' - カルボニルビス（3-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム）

DFBP : 4, 4' - ジフルオロベンゾフェノン

DCBP : 4, 4' - ジクロロベンゾフェノン

DNBP : 3, 3' - ジニトロベンゾフェノン

dMe-HQ : 2, 6 - ジメチルヒドロキノ

tMe-BisA: 2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)
プロパン

tMe-BP: 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビ
フェニル

tMe-MPH: 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシ
ジフェニルメタン

tMe-OPH: 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシ
ジフェニルエーテル

tMe-SPH: 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシ
ジフェニルスルフィド

tMe-SOPH: 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシ
ジフェニルスルホン

tMe-BisP: α , α' -ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニ
ル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン

【0108】

(比較例1)

ナフイオン膜(膜厚50 μ m)(Aldrich社試薬)を用いて、実施例1
の測定方法と同様にしてイオン伝導度およびTgを測定した。Tgは130℃で
あり、伝導度の測定結果は結果を表2に示す。

【0109】

【表 1】

実施例	ジ・トリ・フェニル化合物 (g), (mol)	フ・トリ・フェニル化合物 (g), (mol)	ベンゾ・フェニル化合物 (g), (mol)	収率 (%)	対数 粘度 (dl/g)	ガラス転 移温度 (°C)	5%重量 減少温 度
1	tMe-BisA 5.69 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	92	0.85	230	367
2	tMe-BisA 5.69 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	90	0.76	248	372
3	DMe-HQ 2.76 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	93	1.23	不検出	384
4	DMe-HQ 2.76 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	92	0.92	不検出	394
5	tMe-BP 4.84 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	94	1.16	255	363
6	tMe-BP 4.84 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	93	1.06	不検出	327
7	tMe-MPH 5.13 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	91	1.01	不検出	332
8	tMe-MPH 5.13 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	92	0.86	不検出	326
9	tMe-OPH 5.17 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	94	1.06	不検出	346
10	tMe-OPH 5.17 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	92	0.85	不検出	352
11	tMe-SPH 5.49 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	92	0.82	不検出	343
12	tMe-SPH 5.49 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	96	0.73	不検出	346
13	tMe-SOPH 6.13 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	93	0.89	不検出	362
14	tMe-SOPH 6.13 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	94	0.71	不検出	352
15	tMe-BisP 8.05 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	95	1.01	255	358
16	tMe-BisP 8.05 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	97	0.86	277	374
17	tMe-BisA 5.69 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DCBP 2.51 (0.01)	95	0.76	不検出	351
18	DMe-HQ 2.76 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DNBP 2.72 (0.01)	92	0.68	不検出	342
19	tMe-BP 4.84 (0.02)	DCBP-2S 4.55 (0.01)	DCBP 2.51 (0.01)	90	0.65	不検出	362
20	tMe-BP 4.84 (0.02)	DCBP-2S 4.55 (0.01)	DNBP 2.72 (0.01)	93	0.72	不検出	354
21	tMe-BisP 8.05 (0.02)	DNBP-2S 4.76 (0.01)	DNBP 2.72 (0.01)	91	0.62	不検出	343
22	tMe-BisP 8.05 (0.02)	DNBP-2S 4.76 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	94	0.69	不検出	358

【0110】

【表 2】

実施例	伝導度 (S/cm)			
	(a) (30°C/90°C)	(b) (30°C/90°C)	(c) (30°C/90°C)	(d) (30°C/90°C)
1	0.018 / 0.065	0.048 / 0.147	0.017 / 0.069	0.021 / 0.132
2	0.034 / 0.082	0.095 / 0.337	0.030 / 0.091	0.054 / 0.301
3	0.029 / 0.073	0.082 / 0.296	0.021 / 0.084	0.051 / 0.245
4	0.039 / 0.098	0.102 / 0.352	0.036 / 0.103	0.062 / 0.382
5	0.018 / 0.070	0.050 / 0.155	0.020 / 0.075	0.024 / 0.139
6	0.036 / 0.089	0.098 / 0.336	0.032 / 0.095	0.059 / 0.316
7	0.020 / 0.069	0.049 / 0.150	0.018 / 0.072	0.022 / 0.140
8	0.035 / 0.091	0.096 / 0.336	0.032 / 0.094	0.055 / 0.315
9	0.021 / 0.071	0.050 / 0.148	0.016 / 0.073	0.023 / 0.138
10	0.036 / 0.090	0.098 / 0.341	0.033 / 0.095	0.056 / 0.321
11	0.023 / 0.070	0.047 / 0.158	0.017 / 0.082	0.024 / 0.139
12	0.038 / 0.092	0.099 / 0.331	0.031 / 0.097	0.054 / 0.335
13	0.021 / 0.072	0.045 / 0.162	0.015 / 0.089	0.026 / 0.135
14	0.035 / 0.095	0.096 / 0.318	0.030 / 0.093	0.055 / 0.328
15	0.014 / 0.055	0.038 / 0.132	0.012 / 0.058	0.019 / 0.122
16	0.029 / 0.074	0.088 / 0.294	0.025 / 0.086	0.043 / 0.278
17	0.017 / 0.062	0.046 / 0.145	0.016 / 0.066	0.020 / 0.129
18	0.025 / 0.070	0.079 / 0.275	0.018 / 0.081	0.049 / 0.243
19	0.019 / 0.069	0.049 / 0.152	0.019 / 0.072	0.023 / 0.135
20	0.018 / 0.065	0.045 / 0.146	0.018 / 0.076	0.031 / 0.132
21	0.012 / 0.051	0.032 / 0.126	0.011 / 0.055	0.017 / 0.120
22	0.013 / 0.050	0.030 / 0.122	0.013 / 0.058	0.018 / 0.123
比較例-1	—	—	—	0.020 / 0.131

【0111】

表 2 より、実施例 1～22 は比較例 1 のナフィオン膜に比べてイオン伝導度は同等以上であり、優れた伝導度を示し、また、T_gがナフィオン膜の 130℃よりも十分に高く、耐熱性が大きく向上していることが分かる。

【 0 1 1 2 】

【発明の効果】

本発明により、イオン伝導性が高く耐熱性および耐水性に優れたプロトン酸基含有光架橋性ポリエーテルケトンが得られ、それを用いたイオン伝導性高分子膜が提供される。

また、本発明により、該イオン伝導性高分子膜を用いて、耐久性に優れた、低抵抗で高電流操作可能な燃料電池の提供が可能となる。

【書類名】 要約書

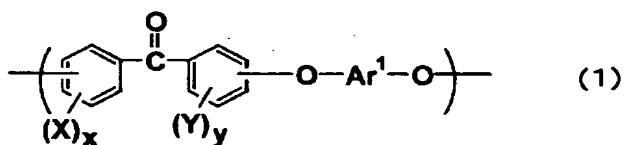
【要約】

【課題】 イオン伝導性が高く耐熱性および耐水性に優れた、プロトン酸基を持つ新規光架橋性ポリエーテルケトン 並びにその製法、それを用いたイオン伝導性高分子膜から得られる燃料電池を提供すること。

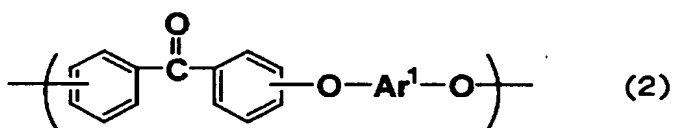
【解決手段】 新規光架橋性ポリエーテルケトンは、プロトン酸基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～20 のアルキル基を有する光架橋性ポリエーテルケトンである。さらにその製法、それを用いたイオン伝導性高分子膜及び燃料電池を提供する。

下記式 (1) (10～100 モル%) と式 (2) (0～90 モル%) を含むポリエーテルケトンは、光架橋性ポリエーテルケトンの好ましい態様である。

【化 1】



【化 2】



(式中、 Ar^1 は、アルキル基含有芳香環を含む基であり、X、Y はプロトン酸基または金属塩、x、y は 0 以上で、 $x+y$ は 1 以上。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-312799
受付番号	50101497727
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成13年10月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年10月10日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名 三井化学株式会社